



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 313 164**

51 Int. Cl.:
C08J 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05017231 .1**

96 Fecha de presentación : **08.08.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1752485**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.02.2007**

54

Título: **Espumas poliolefínicas blandas con alta resistencia al calor.**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2009

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2009

73

Titular/es: **Sekisui Alveo AG.**
Bahnhofstrasse 7
6003 Luzern, CH

72

Inventor/es: **Purcell, David;**
Willemse, Remco;
Ross, Thomas;
Hennessy, Mark R. y
Wolf, Frank Thomas

74

Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

ES 2 313 164 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Espumas poliolefinicas blandas con alta resistencia al calor.

5 La presente invención se refiere a una espuma blanda reticulada de celdas cerradas, que comprende una mezcla de polipropileno y un segundo material poliolefínico blando. Las propiedades de dicha espuma son, entre otras, una escasa fuerza de compresión y una resistencia al calor. Esta combinación de propiedades es única para las espumas que están basadas en poliolefinas.

10 **Técnica anterior y problemas técnicos**

15 Recientemente, ha existido una demanda de materiales que muestren una combinación de una intensa suavidad y/o de un toque blando con una alta termoestabilidad. Dichos materiales son solicitados particularmente, por ejemplo, en la industria automovilística, para las partes interiores de los coches, para las partes en particular con las que el pasajero entra en contacto. La suavidad de dichos materiales puede contribuir a la seguridad, pero proporciona asimismo una sensación más placentera cuando se tocan. La termoresistencia puede también contribuir a la seguridad, en caso de incendios y/o de susceptibilidad a la ignición.

20 La solicitud de patente US 2003207953 da a conocer una espuma elastomérica olefínica reticulada con una gravedad específica de 0,05 a 0,2 y una tasa expansiva de 8 a 15. La espuma reticulada se obtiene calentando una composición elastomérica que comprende un copolímero específico etileno/alfa-olefina, un peróxido orgánico, un auxiliar de reticulación y un agente espumante. Se plantea que la espuma de reticulación tenga una alta tasa de expansión, esté libre de asperezas superficiales que se atribuyan a la desespumación, consiga un toque suave, muestre en conjunto 25 una escasa compresión y sea excelente en la fuerza mecánica (particularmente en la resistencia a los desgarrones) y en la termoresistencia. La composición elastomérica olefínica podría estar formada por 70 a 98 partes en peso de un copolímero etileno/alfa-olefina y por 2 a 30 partes en peso de polipropileno, teniendo en cuenta que la suma del copolímero etileno/alfa-olefina y del polipropileno sea 100 partes en peso. Sin embargo, la suavidad y la estabilidad térmica de estas espumas son todavía insatisfactorias en muchas aplicaciones.

30 El documento JP56112942 da a conocer una espuma reticulada suave, muy expandida, con excelentes propiedades de aislamiento térmico y con una mejora en la estabilidad dimensional a altas temperaturas, que se obtiene añadiendo un polipropileno cristalino de bajo peso molecular a una mezcla resinosa de un polietileno con un elastómero poliolefínico termoplástico.

35 El documento JP56112940 da a conocer una espuma suave, muy expandida, con excelentes propiedades de aislamiento térmico y con una mejora en la estabilidad dimensional a altas temperaturas, que se prepara por la adición de PE de bajo peso molecular a una mezcla resinosa de PE con un elastómero poliolefínico termoplástico, mezcla de un copolímero etilén-propilén-(diene no conjugado) y PP, que se reticulan parcialmente entre ellos.

40 El documento JP56104947 da a conocer una espuma blanda con una resistencia térmica a las altas temperaturas y excelentes propiedades de aislamiento térmico, útiles para un material de aislamiento a bajas temperaturas para un refrigerador, un material de aislamiento térmico para un conducto medio de calentamiento central a alta temperatura, que comprende un PE y un elastómero poliolefínico termoplástico, que es una goma copolimérica etilén-propilénica (diene no conjugado), mezclada con un PP, reticulándose parcialmente la mezcla resultante. 90-40 partes en peso de PE (i) se mezclan con 10-60 partes en peso de dicho elastómero termoplástico (ii), mezclándose posteriormente la mezcla resultante con un agente espumante de tipo descomposición térmica (por ejemplo, azodicarbonamida) (iii) y un agente de reticulación (por ejemplo, dicumilo peróxido). Se obtiene espuma transfiriendo el producto moldeado a una atmósfera a alta temperatura, y descomponiendo el agente de entrecruzamiento y los agentes 45 espumantes.

50 El documento JP2004204154 da a conocer una resina poliolefínica reticulada que posee una alta resistencia térmica y una flexibilidad excelente, así como proporciona su procedimiento de producción. Esta invención es una espuma resinosa poliolefínica reticulada que se proporciona mediante reticulación y formación de la espuma de una resina poliolefínica que incluye LLDPE y $\geq 30\%$ en peso de una resina PP, que tiene un grosor de ≥ 1 mm, y simultáneamente, un grado total de reticulación de $\geq 65\%$.

60 El documento JP8157623 da a conocer un material interior, útil para la decoración interior de la puerta y del techo de un coche, que posee una adhesividad excelente para un material nuclear que no bloquea una capa de pintura, sometiendo la superficie expuesta de una espuma de una espuma laminada específica al tratamiento de descarga de corona, recubriendo la superficie tratada con pintura, y secando. La superficie expuesta de una espuma de una espuma laminada obtenida mediante laminación de una hoja resinosa de cloruro de vinilo (por ejemplo, una que tenga un grosor de -0,4 a 0,7mm) en un lado de la espuma (por ejemplo, una que tenga una tasa expansiva de 15-30 veces y un grosor de 1-4 mm), que comprende una resina basada en PP (por ejemplo, una mezcla de 40-100% en peso de PP al azar y 60-0% en peso de una resina etilénica tal como PE de (densidad lineal baja) o de un copolímero de acetato de etilén-vinilo).

ES 2 313 164 T3

El documento JP2003334880 da a conocer una espuma resinosa poliolefínica reticulada que tiene una alta resistencia térmica y flexibilidad. La espuma resinosa poliolefínica reticulada se obtiene mediante reticulación y formación de la espuma de una resina poliolefínica que contiene un 30% en peso o más de una resina tipo PP al azar y que se caracteriza porque el grosor no es superior a 1 mm, no siendo inferior a 65% el grado total de reticulación.

El documento JP000351865 da a conocer una composición resinosa poliolefínica que da lugar a una espuma excelente en resistencia térmica y presión, mostrando una mejoría en la seguridad y en su capacidad de manejo en el procedimiento de producción, componiendo una resina poliolefínica con cantidades específicas de un compuesto dipropenilo y un agente de soplado térmicamente descomponible. Una resina poliolefínica en una cantidad de 100 partes en peso, está compuesta con 1-10 partes en peso del compuesto dipropenilo de la fórmula y 1-15 partes en peso del agente de soplado, térmicamente descomponible. Preferentemente, la resina poliolefínica comprende un 30-90% en peso de la resina PP que posee una MFR de 0,5-5 g/10 min, teniendo preferentemente una temperatura de fusión de 125-155°C y un 10-70% en peso de la resina PE que posee una MFR de 1-20 g/10 min, y con una densidad preferentemente de 0,890-0,940 g/cm³.

El documento JP5009325 da a conocer una espuma que contiene un agente espumante disperso homogéneamente con algunos agujeros pequeños (de un tamaño) apenas como de punta de alfiler, excelente en fuerza tensional y alargamiento, y útil como material estilizado para el interior del automóvil, etc, (que se obtiene) moldeando una composición específica para una espuma reticulada, sometiendo entonces a reticulación el producto moldeado y expandiendo subsiguientemente el producto moldeado reticulado. Con 100 partes en peso de una resina compuesta por PP con un porcentaje 10-50 en peso y por una goma copolimérica de etilén-propilendieno de 50-90 partes en peso, se amasaron 10-20 partes en peso de un agente de formación de la espuma tal como azodicarbonamida a una temperatura inferior a la de descomposición del agente de formación de la espuma anteriormente mencionado. Entonces, se produjo un lote principal que contenía un agente de formación de la espuma. Con un PP con un porcentaje en peso de 10-80, se amasó una goma copolimérica de etilén-propilén-dieno con un porcentaje en peso del 20-90 y un porcentaje en peso del 5-70 del lote principal mencionado anteriormente a una temperatura inferior a la de descomposición del agente de formación de la espuma mencionado anteriormente. Como resultado, se produce y se moldea una composición para (obtener) una espuma reticulada. El producto moldeado obtenido se somete a continuación a reticulación y se expande entonces, para obtener la espuma objetiva.

El documento JP3102133 da a conocer una espuma elastomérica que posee celdas uniformes y delgadas y una mejora en la flexibilidad y en las propiedades mecánicas, (obtenidas) mediante el moldeo de un elastómero olefínico termoplástico que contiene un agente soplador, llevando a cabo la reticulación del molde, calentándolo bajo presión y liberando ésta. Se obtiene un elastómero olefínico termoplástico que contiene un agente soplador, llevando a cabo una mezcla de 100 partes en peso de un elastómero olefínico termoplástico seleccionado entre un copolímero etilén/propilén/(dien) y un copolímero etilén/acetato de vinilo con un contenido en acetato de vinilo de un 3% en peso o más, con, opcionalmente, 10-70 partes de PP, 3-30 partes en peso de goma butilo y 3-40 partes en peso de aceite mineral suavizante y además 3-30 partes en peso (por 100 partes en peso, mezcla) del agente soplador. Este elastómero se moldea a una temperatura más baja que la de descomposición del agente soplador y se somete a reticulación por irradiación con una radiación ionizante con una dosis de 0,1-50 Mrad. Se calienta el producto a una temperatura más alta que la de descomposición del agente soplador bajo una presión de 50-100 kg/cm², durante 2-20 minutos, expandiéndose mediante liberación de la presión.

El documento JP2194037 da a conocer una espuma resínica que presenta una alta tasa de celdas abiertas y excelentes características de compresión, la cual espuma resínica comprende una resina PE capaz de experimentar una reticulación y una resina PP, y que se prepara por la reticulación de la resina PE, de forma que dé lugar a una tasa específica de celdas abiertas. Una espuma resínica que contiene una resina polietilénica capaz de ser sometida a reticulación (a) y una resina polipropilénica (b) con una temperatura de fusión superior a la de la resina polietilénica capaz de ser sometida a reticulación mediante, en por lo menos, 20 deg.C y menor que 190 deg.C del orden de (a)/[(a)+(b)] = porcentaje del 40-90 en peso y (b)/[(a) + (b)] = porcentaje del 10-60% en peso, y que se prepara llevando a cabo la reticulación de la resina polietilénica capaz de ser sometida a ésta, de forma que dé lugar a una tasa de celdas abiertas del 60-90%. Es particularmente deseable, como la resina polietilénica que puede reticularse que se utilice, un polietileno de baja densidad o un copolímero de etileno/acetato de vinilo. Como resina polipropilénica, es particularmente deseable un homopolímero cristalino del propileno.

El documento WO 01/70860 da a conocer una espuma no reticulada que ha experimentado una extrusión directa en una etapa, que comprende PP y EVA y un compuesto orgánico volátil, por ejemplo, isobuteno como agente de soplado con una alta termoresistencia.

Para muchas aplicaciones, las espumas poliolefínicas que forman celdas cerradas y que existen habitualmente, no muestran una combinación satisfactoria de suavidad y/o una fuerza compresora suficientemente baja y una alta termoestabilidad. Un objetivo de la presente invención consiste en proporcionar dichas espumas.

Los inventores han descubierto por lo tanto una espuma poliolefínica de reticulación capaz de obtenerse a partir de la mezcla de un polipropileno (PP) con parámetros específicos y de un polímero etilénico que exhiba propiedades particulares, en la cual las propiedades de intensa suavidad y alta termoestabilidad se combinen en una espuma.

ES 2 313 164 T3

Breve descripción de la invención

La presente invención se refiere a una espuma poliolefínica reticulada de celdas cerradas blanda con una alta termoestabilidad.

Específicamente, la invención se refiere a una espuma poliolefínica reticulada blanda de celdas cerradas, que posee una alta termoestabilidad, que puede obtenerse mediante el siguiente procedimiento:

- a. mezcla de una composición que comprende: (i) 10-50 partes en peso de un polipropileno que tiene un MFI de 0,1 a 15 g/10 min a 230°C y 2,16 kg y una temperatura de fusión de por lo menos de 155°C, y (ii) 90-50 partes en peso de un polímero etilénico seleccionado a partir de EVA, EMA, EEA, EBA, VLDPE, VLLDPE y/o un polietileno metalocénico, teniendo el polímero etilénico un MFI de 0,1 a 15 g/10 min a 190°C y 2,16 kg con un agente de soplado;
- b. formación de un material de tipo laminar, en el que la mezcla de la composición con el agente de soplado se lleva a cabo antes de y/o simultáneamente con ella;
- c. llevar a cabo la reticulación del material de tipo laminar obtenido en la etapa b hasta un grado del 20 al 60%; y
- d. espumar, a una temperatura elevada en un proceso continuo, el material reticulado de tipo laminar, para obtener una espuma que tiene una densidad de 20 a 400 kg/m³.

Descripción detallada de la invención

Las características y ventajas de la espuma según la presente invención se explican con mayor detalle a continuación.

La espuma según la presente invención es una espuma poliolefínica formada por celdas cerradas. El término “celda cerrada”, al contrario que “celda abierta”, es conocido por el experto en la materia, y significa que esencialmente, todas las paredes de las celdas de la espuma no están dañadas. Preferentemente, el 90% por lo menos de las celdas muestran paredes no dañadas, más preferentemente, por lo menos, el 95%, más preferentemente, incluso del 98%. Cuando se aplica el procedimiento y los parámetros del origen del producto de la reivindicación 1, se obtiene generalmente una espuma formada por celdas cerradas con alrededor del 98% o más de las celdas no dañadas.

La primera etapa para obtener la espuma de la presente invención es (llevar a cabo) la mezcla de una composición, que comprende (i) un polipropileno y (ii) un polímero etilénico, con un agente de soplado. Opcionalmente, la composición contiene otro componente (iii) que es seleccionado a partir de LDPE, HDPE y/o LLDPE.

La composición mencionada anteriormente contiene 10-50 partes en peso del polipropileno (i), preferentemente 20-50, más preferentemente 25-40 partes en peso, muy preferentemente 30 partes en peso, basado en el peso de la composición. Si se emplean menos de 10 partes en peso del polipropileno, la estabilidad térmica de la espuma puede no ser suficiente. Si se utilizan más de 50 partes en peso, la suavidad de la espuma puede no ser suficiente.

La temperatura de fusión del polipropileno es por lo menos de 155°C o preferentemente, de más de 155°C. Si se utiliza un PP que tiene una temperatura de fusión inferior a 155°C, puede que no se obtenga una alta resistencia a la temperatura. Preferentemente, la temperatura de fusión es de 160-170°C.

El polipropileno es preferentemente un polipropileno cristalino, más preferentemente un homopolipropileno (hPP).

El polímero etilénico (ii) que se utiliza en la composición para mezclarlo con el agente soplador, se encuentra en una cantidad de 90-50 partes en peso, basada en el peso de la composición, preferentemente 80-50, más preferentemente 75-60 partes en peso.

El polímero etilénico es seleccionado a partir del copolímero etileno acetato de vinilo (EVA), etileno metacrilato (EMA), etileno etilacrilato (EEA), etileno ácido acrílico (EAA), etileno butilacrilato (EBA), polietileno de densidad muy baja (VLDPE), polietileno de densidad muy baja lineal (VLLDPE), polietileno metalocénico y sus combinaciones.

El EVA en la presente invención tiene generalmente un contenido de acetato de vinilo con un porcentaje del 3 al 70% en peso, preferentemente del 5-30% en peso, más preferentemente, incluso, del 10 al 20% en peso.

En una forma de realización preferida de la presente invención, la composición para llevar a cabo la mezcla con el agente químico soplador (o agente de formación de la espuma) no contiene otros polímeros además del polipropileno (i) y del polímero etilénico (ii).

En otra forma de realización preferida de la presente invención, la composición para llevar a cabo la mezcla con el agente de soplado contiene otro polímero (iii) tal como LDPE, LLDPE, y/o HDPE, preferentemente LLDPE,

ES 2 313 164 T3

para ajustar las propiedades de la espuma. Este otro polímero se encuentra preferentemente en una cantidad de 0,5 a 10 partes en peso, basado en la composición del polipropileno (i), el polímero etilénico (ii) y de otros polímeros (iii).

- 5 El polímero etilénico es sólo preferentemente o sólo esencialmente EVA. En otra forma de realización preferida, el polímero etilénico es sólo preferentemente o sólo esencialmente VLDPE o VLLDPE.

10 La composición antes de llevar a cabo la mezcla con el agente de soplado es preferentemente una combinación de PP/EVA/LLDPE o PP/VLDPE/LLDPE. Combinaciones poliméricas particularmente preferidas para la composición que va a mezclarse con el agente de soplado son las combinaciones hPP/EVA, hPP/EVA/LLDPE, hPP/VLDPE y hPP/VLDPE/LLDPE. Preferentemente, la composición polimérica está formada por alguna de estas combinaciones poliméricas. En estas combinaciones, VLDPE es preferentemente VLLDPE.

15 La composición que contiene el polipropileno (i), el copolímero etilénico (ii) y opcionalmente, los otros polímeros (iii), puede contener otros polímeros, siempre que el efecto de la invención no se altere, pero preferentemente no contiene otros polímeros o componentes de la goma. Sin embargo, pueden encontrarse aditivos habituales como promotores de la reticulación, antioxidantes, agentes de nucleación y/o agentes de reticulación, en el caso de reticulación de tipo químico.

20 Es importante que el polipropileno y el polímero etilénico tengan un particular índice de fusión del flujo (MFI) de 0,1 a 15 g/min a 230°C y 2,16 kg, tal como se determina por BS EN ISO 1133:2000. El MFI del polipropileno es preferentemente de 2-11 o 2-10 g/10 min. El MFI del polímero etilénico es preferentemente de 0,1 a 15,0 g/min a 190°C y 2,16 kg como se determina por BS EN ISO 1133:2000. El MFI del polímero etilénico, preferentemente etilen acetato de vinilo, es preferentemente 0,5-8,0 g/min.

25 Los valores MFI de los otros polímeros opcionales (iii) es generalmente de 0,1-15,0 g/min, preferentemente de 2,0-8,0 g/min a 190°C y 2,16 kg.

30 Como resulta evidente para el experto en la materia, el MFI mide las características del flujo de un polímero y una indicación aproximada del peso molecular y de la capacidad de procesamiento de un material polimérico. Si los valores del MFI son demasiado altos, lo que corresponde a una escasa viscosidad, la extrusión según la presente invención, no puede llevarse a cabo de modo satisfactorio. En este caso, los problemas pueden ser las bajas presiones durante el procesamiento de la colada, problemas con el calendario y el establecimiento del perfil del grosor laminar, el perfil irregular del enfriamiento, debido a la baja viscosidad de la colada, a la escasa fuerza de ésta y/o a problemas mecánicos. Los valores demasiado bajos del MFI pueden conducir a presiones altas durante el procesamiento de la colada, a dificultades en (cumplir con) el calendario, a problemas de perfil y de calidad laminar, y a que sea necesaria una temperatura más alta para el procesamiento, lo que provoca de nuevo un riesgo de descomposición del agente de espumamiento y de activación.

40 Los intervalos (de los valores) mencionados anteriormente del MFI son asimismo importantes para el proceso de formación de la espuma de la invención, debido a que reflejan la viscosidad del material y la viscosidad afecta a la formación de la espuma. La razón por la que se han seleccionado intervalos particulares de valores del MFI para la presente invención, puede encontrarse en la siguiente explicación, aunque la presente invención no se restringe a ésta. Un material con un valor MFI más bajo podría mejorar algunas propiedades físicas, ya que la longitud de la cadena molecular es superior, creando más energía, necesaria para que las cadenas fluyan cuando se aplica un estrés. De igual modo, cuanto más larga es la cadena molecular (Mw), más entidades cristalinas puede cristalizar la cadena, dando lugar a más fuerza a través de vínculos intermoleculares. Sin embargo, con un MFI demasiado bajo, la viscosidad se vuelve demasiado alta. Por otra parte, materiales con valores más altos del MFI tienen cadenas más cortas. Por tanto, en un volumen dado, existen más extremos de cadenas, y a un nivel microscópico rotan y crean un volumen libre, pues requieren más espacio para rotar (superior al Tg del polímero). Esto aumenta el volumen libre y contribuye al flujo, permitiendo un flujo fácil bajo estrés, reduciendo algunas propiedades físicas. Para los propósitos de la presente invención, el MFI deberá permanecer en los intervalos (de valores) anteriormente mencionados, para asumir un compromiso entre estas propiedades.

55 La composición que va a mezclarse con el agente químico espumante puede combinarse preferentemente con un promotor de la reticulación para adaptar o mejorar las propiedades de la espuma mediante el grado de reticulación. Éste en la presente invención se determina según ASTM-2765 utilizando xileno como un disolvente para disolver componentes que no están reticulados. En principio, el material no reticulado se disuelve en xileno y el grado de reticulación se expresa como el porcentaje en peso del material reticulado. Dichos promotores de la reticulación son conocidos por el experto en la materia. Se utilizan en la invención un conjunto de aditivos monómeros funcionales para promover la reticulación de los polímeros. En la presente invención, se utiliza preferentemente trimetilol propantrimetacrilato (TMPTMA). Los promotores de la reticulación se añaden generalmente a la composición que va a mezclarse con el agente de formación de la espuma en cantidades habituales tales como 0,1-6,5, preferentemente 1,0-4,5 partes en peso.

65 Según la presente invención, la composición se combina con un agente de soplado (o agente de formación de la espuma). Generalmente, no existe restricción con respecto al tipo de agente de soplado en la presente invención. Agentes de soplado son, por ejemplo, compuestos azo, como azodicarbonamida, compuestos de hidracina, carbazidas,

ES 2 313 164 T3

tetrazoles, compuestos nitroso o carbonatos. En la presente invención, se utiliza preferentemente azodicarbonamida. Puede controlarse la densidad de la espuma producida mediante la cantidad del agente de soplado. Un experto en la materia puede determinar la cantidad apropiada del agente soplador para la densidad que se pretenda para la espuma. El agente de soplado se utiliza generalmente en una cantidad de 2,0-25,0 partes en peso, o 2,0 a 20,0 partes en peso, dependiendo de la expansión que se requiera, y preferentemente en una cantidad de aproximadamente 5-9 partes en peso para una densidad de la espuma de 67 kg/m^3 , en relación con la composición que va a mezclarse.

Después de mezclar la composición mencionada anteriormente con el agente de soplado o simultáneamente con la mezcla, se forma, preferentemente mediante extrusión, un material de tipo lámina, por ejemplo una placa, película o red. Preferentemente, la extrusión se lleva a cabo con un “dispositivo de estiramiento mediante presión” de hélices gemelas. Otras posibilidades para formar el material de tipo lámina son el amasamiento y/o el calendario.

En una forma de realización preferida, la temperatura para formar o extruir, amasar y/o manejar los polímeros en una lámina, es de 190°C o menos, para prevenir la (formación de la) lámina a partir de la preformación de la espuma, y obtener una estructura regular de celdas y una superficie plana de la espuma. El límite más bajo es la temperatura de fusión del polipropileno que se utiliza en el procedimiento.

Después de la formación, preferentemente mediante extrusión, el material de tipo laminar obtenido mediante ella, se somete a reticulación, según cualquier técnica habitual, es decir, mediante reticulación física o química. Se prefiere la reticulación física, por ejemplo, mediante un haz electrónico o irradiación gamma, utilizando por ejemplo una fuente de cobalto 60. Es particularmente preferida la radiación electrónica. La reticulación se lleva a cabo de forma que se obtenga un grado de reticulación de 20 a 60%, preferentemente de 30-40%, medido mediante ASTM-2765 utilizando xileno como disolvente. Tal como se ha mencionado anteriormente, puede utilizarse preferentemente un promotor de reticulación.

La formación de la espuma se lleva a cabo a una temperatura elevada, preferentemente $200\text{-}260^\circ\text{C}$, más preferentemente $220\text{-}260^\circ\text{C}$, en un proceso continuo. La formación de la espuma no se realiza como un proceso de operación intermitente.

La formación de la espuma se lleva a cabo preferentemente en un sistema de horno vertical y/o horizontal. La formación de espuma puede también llevarse a cabo en un proceso de impregnación utilizando, por ejemplo, nitrógeno en un autoclave, seguido por una formación libre de la espuma en un sistema de horno.

El procedimiento de la presente invención se realiza de manera que se obtiene una densidad de 20 a 400 kg/m^3 , preferentemente de 20 kg/m^3 a 300 kg/m^3 , tal como se mide mediante ISO 845. La densidad puede controlarse por la cantidad del agente soplador.

El tamaño de las celdas está comprendido preferentemente entre 0,05 y aproximadamente 2,0 mm, preferentemente entre 0,1 mm y 0,6 mm. El tamaño de las celdas se determina mediante microscopía electrónica de rastreo.

En una forma de realización particular de la invención, la producción de la suave espuma reticulada puede llevarse a cabo mediante un procedimiento en varias etapas, que comprende:

- 1) mezcla/extrusión o mezcla/amasamiento o mezcla/calendario de una lámina matricial polimérica;
- 2) reticulación mediante una fuente de radiación, como un haz electrónico o rayos gamma (cobalto 60): y
- 3) el procedimiento de espumación
 - a) en un sistema de horno de espumación libre
 - b) en un procedimiento de impregnación con nitrógeno en un autoclave, seguido por una espumación libre en un sistema de horno.

Un procedimiento para preparar una espuma ondulada, comprende preferentemente las etapas siguientes:

- 1) Extrusión/amasamiento:
Mezcla/extrusión y/o mezcla/amasamiento/calendario como una película o una lámina, con o sin sección de la lámina;

ES 2 313 164 T3

2) Reticulación:

Reticulación física: mediante haz electrónico o irradiación gamma;

3) Espumación:

Mediante descomposición de un agente orgánico soplador formador de la espuma (azodicarbonamida) que se añade durante la etapa mezcladora;

4) Proceso de expansión: mediante un procedimiento de espumación libre en un horno.

La espuma de la presente invención posee una combinación ventajosa de una alta termoestabilidad y blandura.

La espuma de la presente invención es una espuma blanda. La blandura puede, por ejemplo, expresarse mediante la fuerza de compresión y la “dureza al apoyo”. En la presente invención los valores de la fuerza de compresión se determinan mediante el procedimiento según ISO 844. Según la presente invención, las espumas muestran fuerzas de compresión bajas. Los valores de la fuerza de compresión son preferentemente del orden de 30 a 100 kPa, más preferentemente de 30 a 60 kPa, medidas sobre una espuma con una densidad de 70 kg/m³ con una deformación del 25% (ISO 844). La “dureza al apoyo” es una medida de la resistencia del material a la indentación (impresión), obtenida mediante un dispositivo para llevar a cabo dicha indentación, provisto de 3 muelles. Cuanto más elevado sea el número, mayor es la resistencia. La “dureza al apoyo” (O) y (OO) se mide según la ASMT D 2240.

La termoestabilidad se ensayó según ISO 7214-1998 (E), situando una muestra precortada cuidadosamente en un horno controlado a temperatura específica durante 24 horas.

En la muestra, se estampilló una marca indicadora de 10 cm x 10 cm, por lo que antes del ensayo, se conocían las dimensiones. La muestra se extrajo del horno después de 24 horas, midiéndose la contracción tanto en la dirección del dispositivo como en dirección cruzada. La espuma de la presente invención puede tener una termoestabilidad más alta que 130°C, preferentemente más alta que 135°C, más preferentemente superior a 140°C, medida según ISO 7214-1998 (E).

La presente invención se refiere asimismo a un laminado que comprende la espuma según la presente invención (formando) por lo menos una capa. La espuma podría, por ejemplo, combinarse con una película, lámina de metal (por ejemplo, cloruro de polivinilo (PVC) o una poliolefina termoplástica), estructuras (poliéster, polipropileno), cuero y/o estructuras no entrelazadas, utilizando técnicas estándares conocidas en la técnica. La espuma según la invención puede laminarse en uno o los dos lados con estos materiales.

La espuma o laminado puede utilizarse preferentemente en o para partes interiores de los automóviles, tales como puertas, insertos de puertas, listones de puerta, paneles, paneles de puerta, reposabrazos, consolas centrales, paneles de respaldos de asientos o forro del techo.

Para preparar un laminado, pueden aplicarse las técnicas de formación de vacío, por ejemplo, para preparar laminados con láminas de metal, películas o estructuras. Otras técnicas son, por ejemplo, la formación de presiones con substratos (por ejemplo, NF/PP, GF/PP, Woodstock), el moldeo con bajas presiones, o el moldeo de filamentos (o fibras) fundidos (por ejemplo, con PP (LPM, LPE)).

Ejemplos

La termoestabilidad (ISO 7214-1998 (E)), la fuerza de compresión (ISO 844), y la resistencia del material a la indentación (O) y (OO), (midiéndose éste según la ASTM 0 2240), se midieron tal como se ha mencionado anteriormente, utilizando los procedimientos estandarizados.

Ejemplo 1

Un EVA comercial con un MFI de 4 g/10 min (190°C, 2,16 kg) se mezcla con homopolipropileno al 20, 30, 40 y 50% con un MFI de 3,0 o 10,5 g/10 min (230°C, 2,16 kg) y a una temperatura de fusión de 165°C, y LLDPE al 5% con un MFI de 4,6 g/10 min (190°C, 2,16 kg). Además, se añadieron pequeñas cantidades (2 partes en peso) de TMPTMA) para mejorar el procesamiento y el aumento del grado de reticulación. Los polímeros se mezclan y componen mediante un “dispositivo de estiramiento mediante presión” de hélices gemelas a una temperatura de procesamiento de 185°C. Después de la extrusión, la lámina se somete a reticulación mediante irradiación y espumada continuamente a aproximadamente 240°C. El contenido de azodicarbonamida fue tal que se obtuvo una espuma de 68 kg/m³.

ES 2 313 164 T3

Una espuma con hPP al 30% (MFI 3,0 g/10 min) en EVA presentaba un valor 0 de la resistencia del material a la indentación de 26 y un valor 00 de la misma de 67, medidos sobre una espuma con 68 kg/m³. La fuerza de compresión que se midió fue de 50 kPa (sobre una espuma de 68 kg/m³ con una deformación del 25%). La estabilidad de temperatura subió hasta 140°C.

5

Ejemplo 2

Un VLLDPE comercial con un MFI de 2,6 g/10 min (190°C, 2,16 kg) se mezcla con homopolipropileno al 20, 30, 40 y 50% con un MFI de 3,0 o 10,5 g/10 min (230°C, 2,16 kg) y a una temperatura de fusión de 164°C, y LLDPE al 5% con un MFI de 4,6 g/10 min (190°C, 2,16 kg). Además, se añadieron pequeñas cantidades (2 partes en peso) de TMPTMA para mejorar el procesamiento y el aumento del grado de reticulación. Los polímeros se mezclan y componen mediante un “dispositivo de estiramiento mediante presión” de hélices gemelas a una temperatura de procesamiento de 185°C. Después de la extrusión, la lámina se somete a reticulación mediante irradiación y se espumea continuamente a aproximadamente 240°C. El contenido de azodiicarbonamida fue tal que se obtuvo una espuma de 67 kg/m³.

15

Una espuma con hPP al 30% (MFI 3,0 g/10 min) en VLLDPE presentaba un valor 0 de la resistencia del material a la indentación de 26 y un valor 00 de la misma de 65, medidos sobre una espuma con 60 kg/m³. La fuerza de compresión que se midió fue de 45 kPa (sobre una espuma de 60 kg/m³ con una deformación del 25%). La estabilidad de temperatura subió hasta 140°C.

20

Ejemplo 3

25

Un EVA comercial con un MFI de 4 g/10 min (190°C, 2,16 kg) se mezcla con homopolipropileno al 20, 30, 40 y 50% con un MFI de 3,0 o 10,5 g/10 min (230°C, 2,16 kg) y a una temperatura de fusión de 165°C. Además, se añadieron pequeñas cantidades (2 partes en peso) de TMPTMA para mejorar el procesamiento y el aumento del gel. Los polímeros se mezclan y componen mediante un “dispositivo de estiramiento mediante presión” de hélices gemelas a una temperatura de procesamiento de 185°C. Después de la extrusión, la lámina se somete a reticulación mediante irradiación y se espumea continuamente a aproximadamente 240°C. El contenido de azodiicarbonamida fue tal que se obtuvo una espuma de 68 kg/m³.

30

Una espuma con hPP al 30% (MFI 3,0 g/min) en EVA presentaba un valor 0 de la resistencia del material a la indentación de 28 y un valor 00 de la misma de 66, medidos sobre una espuma con 64 kg/m³. La fuerza de compresión que se midió fue de 48 kPa (sobre una espuma de 60 kg/m³ con una deformación del 25%)/(ISO 844).

35

La estabilidad de temperatura subió hasta 140°C.

40

Ejemplo 4

Una EVA comercial con un MFI de 4 g/10 min (190°C, 2,16 kg) se mezcla con homopolipropileno al 20, 30, 40 y 50% con un MFI de 3,0 o 10,5 g/10 min (230°C, 2,16 kg) y a una temperatura de fusión de 165°C. Los polímeros se mezclan y componen mediante un “dispositivo de estiramiento mediante presión” de hélices gemelas a una temperatura de procesamiento de 185°C. Después de la extrusión, la lámina se somete a reticulación mediante irradiación y se espumea continuamente a aproximadamente 240°C. El contenido de azodiicarbonamida puede utilizarse para determinar la densidad de la espuma.

45

Una espuma con hPP al 30% (MFI 3,0 g/10 min) en EVA presentaba un valor 0 de la resistencia del material a la indentación de 24 y un valor 00 de la misma de 63, medidos sobre una espuma con 63 kg/m³. La fuerza de compresión que se midió fue de 44 kPa (sobre una espuma de 60 kg/m³ con una deformación del 25%).(ISO 844).

50

La estabilidad de temperatura subió hasta 140°C.

55

Ejemplo comparativo 1

Una EVA comercial con un MFI de 4 g/10 min (190°C, 2,16 kg) se mezcla con un 10, 20 y 30% de un copolímero polipropilénico comercial con un MFI de 8 g/10 min (190°C, 2,16 kg) y a una temperatura de fusión de 140°C en un “dispositivo de estiramiento mediante presión” de hélices gemelas a una temperatura de 160°C. Después de la extrusión, la lámina se somete a reticulación mediante irradiación y se espumea continuamente a aproximadamente 240°C. El contenido de azodiicarbonamida fue tal que se obtuvo una espuma con una densidad de 65 kg/m³.

60

La espuma con co-PP al 30% en EVA tenía una fuerza de compresión de 56 kPa (medida sobre la espuma de 65 kg/m³ con una deformación del 25%, procedimiento según ISO 844).

65

La estabilidad de temperatura fue de 100°C.

ES 2 313 164 T3

TABLA

Consideración general sobre los Ejemplos

5

10

15

20

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo comparativo 1
Co-PP					✓
hPP	✓	✓	✓	✓	
EVA	✓		✓	✓	✓
VLLDPE		✓			
LLDPE	✓	✓			
TMPTMA	✓		✓		
Agente de espumación	✓	✓	✓	✓	✓

25

Estos ejemplos muestran claramente que una espuma según la presente invención, pero que contiene un polipropileno que tiene una temperatura de fusión inferior a 155°C, no muestra una buena combinación de resistencia a la temperatura y suavidad, comparada con ejemplos según la presente invención.

Los efectos de la invención se muestran además mediante las figuras siguientes:

30

En la Figura 1 se muestran gráficamente la fuerza de compresión de una composición según la presente invención (EVA/hPP) y la de las espumas conocidas. Se aprecia que la fuerza de compresión es considerablemente inferior en la presente invención.

35

En las Figuras 2 y 3, los valores 0 y 00 de la resistencia del material a la indentación de una composición según la presente invención (Ejemplo 3-EVA/hPP) y los de las espumas conocidas, se muestra gráficamente con respecto a la estabilidad térmica. Está claro que la citada resistencia del material a la indentación es considerablemente menor en la presente invención (los valores más altos de la resistencia a la indentación en el caso de las muestras de la técnica anterior, significa una suavidad menor). A la vez, la estabilidad térmica mejora o por lo menos es comparable a las muestras de la técnica anterior.

40

45

50

55

60

65

ES 2 313 164 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Espuma poliolefínica blanda de celdas cerradas que presenta una alta resistencia a la temperatura, que puede obtenerse mediante el procedimiento siguiente:
- 10 a. mezclar una composición que comprende: (i) 10-50 partes en peso de un polipropileno que presenta un MFI de 0,1 a 15 g/10 min a 230°C y 2,16 kg y una temperatura de fusión de por lo menos 155°C, y (ii) 90-50 partes en peso de un polímero etilénico seleccionado de entre EVA, EMA, EEA, ÉBA, VLDPE, VLLDPE y/o un polietileno metalocénico, presentando el polímero etilénico un MFI de 0,1 a 15 g/10 min a 190°C y 2,16 kg con un agente de soplado;
- 15 b. formar un material de tipo laminar, en el que la mezcla de la composición con el agente de soplado se lleva a cabo antes de y/o simultáneamente con la formación;
- c. reticular el material de tipo laminar obtenido en la etapa b hasta un grado de reticulación del 20 al 60%; y
- d. espumar, a una temperatura elevada en un proceso continuo, el material reticulado de tipo laminar, para obtener una espuma que presenta una densidad de 20 a 400 kg/m³.
- 20 2. Espuma según la reivindicación 1, en la que el polipropileno es un homopolipropileno.
3. Espuma según la reivindicación 1 ó 2, en la que el polipropileno presenta un MFI de 2-11 ó 2-10 g/10 min, determinado a 230°C y 2,16 kg.
- 25 4. Espuma según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero etilénico (ii) contiene EVA.
5. Espuma según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero etilénico (ii) contiene VLDPE o VLLDPE.
- 30 6. Espuma según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que EVA presenta un contenido de acetato de vinilo de 3-70% en peso.
7. Espuma según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el grado de reticulación es del 30-40%.
- 35 8. Espuma según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la formación en la etapa b se lleva a cabo mediante extrusión.
9. Espuma según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la reticulación se realiza mediante reticulación física.
- 40 10. Espuma según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la reticulación se realiza utilizando un promotor de la reticulación.
- 45 11. Espuma según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición que comprende un polipropileno y un polímero etilénico, comprende además de 0,5 a 10 partes en peso de un LLDPE, LDPE y/o HDPE.
12. Espuma según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la densidad de la espuma es de 20 a 300 kg/m³.
- 50 13. Espuma según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el tamaño de las celdas es de 0,05 a 2,0 mm.
14. Espuma según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el espumado se lleva a cabo a 200-260°C.
- 55 15. Laminado que comprende una espuma según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, como por lo menos una capa.
16. Utilización de una espuma o un laminado, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, para la producción de partes interiores de automóviles.
- 60 17. Utilización según la reivindicación 16, en la que la parte interior del automóvil es un panel de puerta, listón de puerta, inserto de puerta, reposabrazos, consola central, panel de respaldo de asiento o forro del techo.

65

Fig. 1

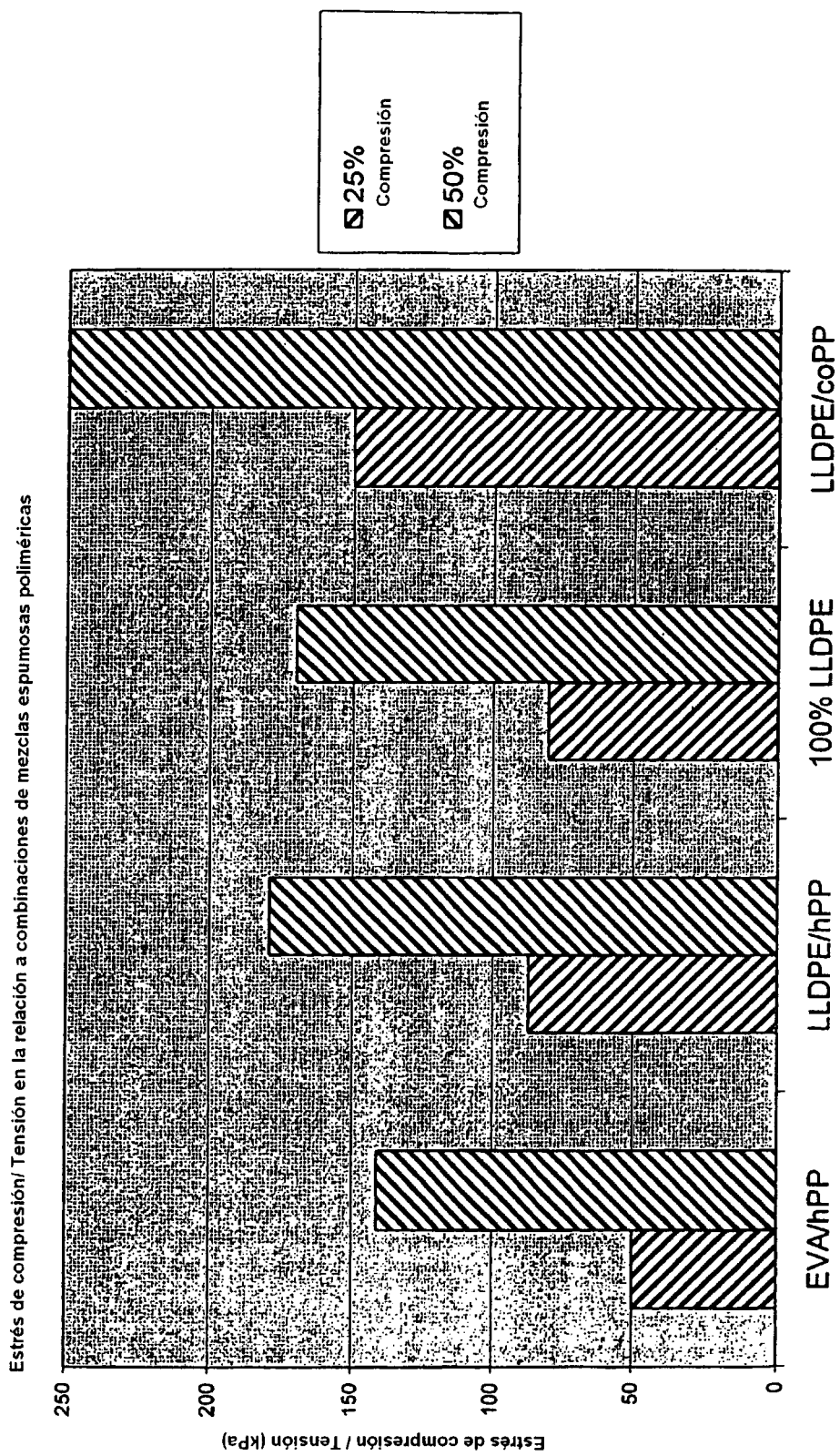


Figura 2

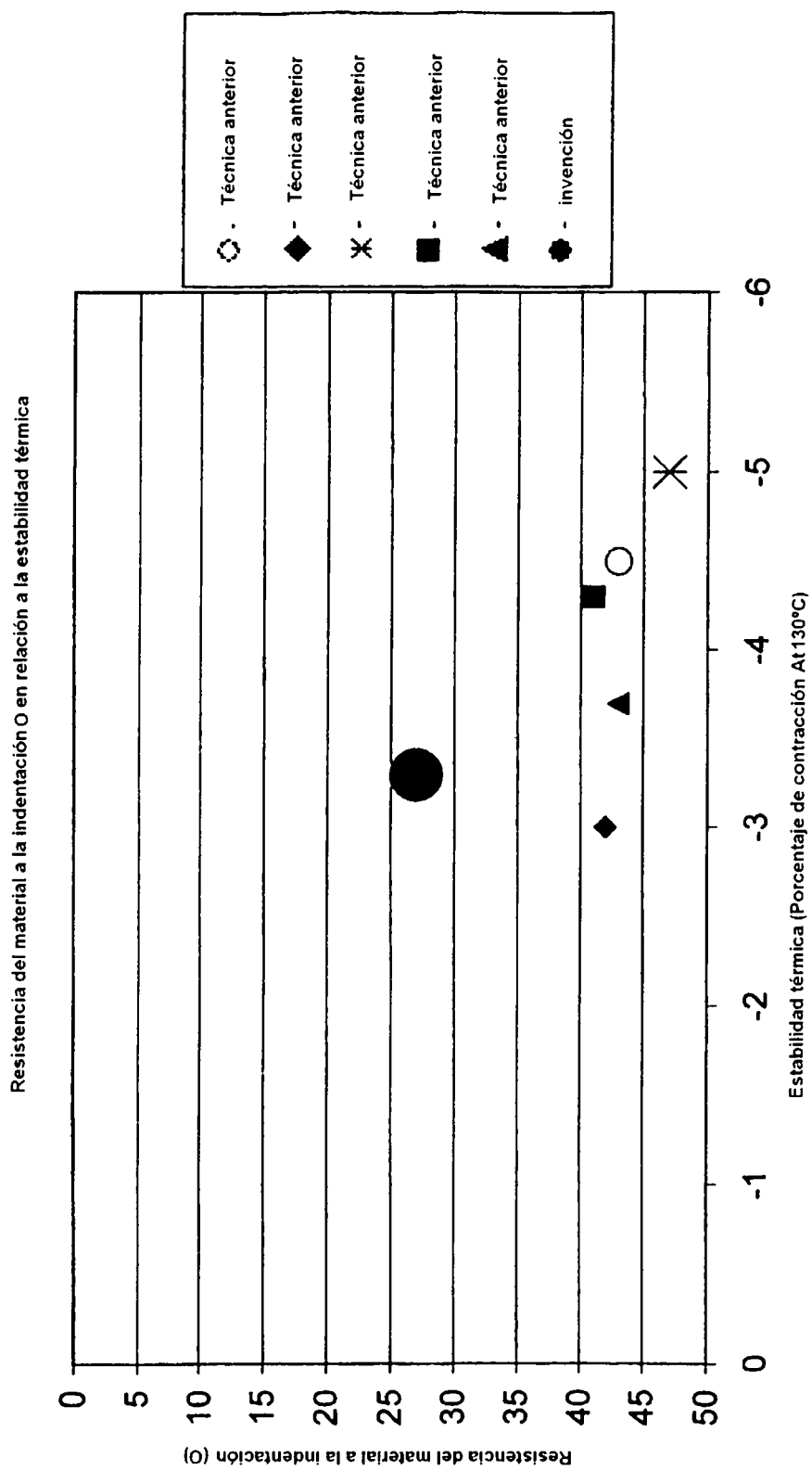


Fig. 3

Resistencia del material a la indentación OO en relación a la estabilidad térmica

